

Dynamisches Verhalten von Aerosolen aus semivolatilen Komponenten

E. Karg, G. C. Dragan, G.A. Ferron, H. Nordsieck, M. Blaskowitz, C. Friedrich, V. Kohlmeier, C. Möhlmann, J. Schnelle-Kreis, S. Stanglmaier, R. Zimmermann, D. Breuer

Zusammenfassung Aerosole aus semivolatilen organischen Komponenten (SVOC, semi volatile organic compounds) stellen eine große Herausforderung für die exakte Probenahme am industriellen Arbeitsplatz dar, da sie in variierenden Anteilen gleichzeitig in Gas(Dampf)- und Partikelphase vorliegen können. Die Gas-Partikel-Fraktionierung von SVOC hängt erheblich von den Probenahmebedingungen ab. Daher wurde hier die SVOC-Verdampfung theoretisch und experimentell nachvollzogen und das Ausmaß möglicher Probenahmeverluste in einer Klimakammer untersucht. Aerosolröpfchen wurden aus n-Alkanen unterschiedlicher Kettenlänge (n-Tetradecan bis n-Eicosan) in unterschiedlichen Partikelgrößen generiert, mit partikelfreiem Stickstoff verdünnt und nach einer Stabilisierungszeit vergleichend mit zwei Methoden untersucht: einem Filter kombiniert mit einem Adsorber (offline) und einem optischen Partikelanalysator kombiniert mit einem Flammenionisationsdetektor (online). Die Vergleichsmessungen zwischen beiden Methoden zeigten eine gute Übereinstimmung bei der Gesamtmassekonzentration, jedoch offline einen systematisch niedrigeren Partikel- und höheren Gasphasenanteil. Dieser Effekt sollte bei der Risikobewertung am Arbeitsplatz berücksichtigt werden: Die SVOC-Probenahme mit Filtern allein kann die Arbeitsplatzkonzentration signifikant unterschätzen.

1 Einleitung

1.1 Hintergrund

An industriellen Arbeitsplätzen wurden in den vergangenen Jahren erhebliche Anstrengungen unternommen, um die Gesundheit der arbeitenden Personen nicht zu gefährden [1 bis 3]. Vonseiten der Gesetzgebung wurde vor allem den flüchtigen und halbflüchtigen Substanzen (semivolatile, SV;

Dynamic behaviour of aerosols from semi volatile organic compounds

Abstract Aerosols of semi volatile organic compound (SVOC) origin represent a big challenge to industrial hygienists with respect to toxicological and sampling issues as they may appear at the same time in both particulate and gas (vapour) phase and as the particle-vapour distribution is considerably depending on the sampling conditions. This study, carried out in a climatic chamber, addresses this issue both theoretically and experimentally and provides experimental data showing the extent of evaporation loss. Aerosol droplets from n-alkanes with different chain length (n-tetradecane to n-eicosane) were generated in different particle size and diluted with particle free nitrogen. After stabilisation they were examined by two methods in parallel: with filter combined with an adsorber (off-line method) and with an optical particle analyser combined with a flame ionisation detector (on-line method). Comparative analyses with both methods showed good agreement in total mass concentration, however a systematically and significantly lower particle fraction in the off-line system. This should be considered in risk assessment: sampling by filter alone may underestimate SVOC concentration significantly.

semivolatile organic compounds, SVOC) steigende Aufmerksamkeit gewidmet [2; 4].

Oft ist ein Umgang mit gesundheitsgefährdenden Substanzen unvermeidlich oder es entstehen Kontaminationen durch Fehlfunktion, Unachtsamkeit oder Unfall [3; 5 bis 8]. Dokumentierende Messungen am Arbeitsplatz sind dafür notwendig. Sie sollen verifizierbar, kostengünstig, einfach durchzuführen und in der Methodik stabil und robust sein. Gerade bei semivolatilen Partikeln ist eine verlässliche Messung der Substanzkonzentration in der Atemluft aber oft schwierig durchzuführen.

SVOC-Expositionen resultieren häufig aus dem Umgang mit Kühlschmierstoffen, z. B. Ölen aus aliphatischen Komponenten unterschiedlicher Kettenlänge bei der Metallbearbeitung [3; 9; 10]. Dabei werden durch mechanische Prozesse (Abrieb, Zerstäubung, Resuspension) und thermische Prozesse (Verdampfung, heiße Oberflächen) mit anschließender Kondensation Partikel im Mikrometerbereich gebildet (**Bild 1**) [9; 11; 12], die jedoch durch Verdunstung der flüchtigen Komponenten in ihrer Größe dynamisch veränderlich sind [11; 13].

Die gesundheitsschädliche Wirkung von Aerosolen ist heute unbestritten [14; 15]. In den Daten der Europäischen Union wird in europäischen Regionen mit hoher jährlicher Aerosolkonzentration mit einer Lebenszeitverkürzung bis zu 36 Monaten gerechnet [16]. Im Gegensatz zum Immissionsbereich, wo die Exposition diffus und oft unvermeidlich ist, sind die gesundheitsschädlichen Substanzen am Arbeitsplatz in der Regel bekannt und ihre Grenzwerte festgelegt. Trotz des vorbeugenden Schutzes können aber z. B. bei Fehlern in der Absaugung oder beim Öffnen von

Dipl.-Met. Erwin Karg, Dipl.-Ing. George-Constantin Dragan, Dr. George Adam Ferron, M. Sc. Vesta Kohlmeier, Dr. Jürgen Schnelle-Kreis, Dipl.-Phys. Stefan Stanglmaier,
Kooperationsgruppe „Comprehensive Molecular Analytics“ (CMA), Helmholtz Zentrum München, Neuherberg/München.

Morten Blaskowitz, Claudia Friedrich, Dipl.-Phys. Carsten Möhlmann, Prof. Dr. rer. nat. Dietmar Breuer, Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin.

Dipl.-Chem. Hermann Nordsieck,
bifa Umweltinstitut GmbH, Augsburg.

Prof. Dr. rer. nat. Ralf Zimmermann,
Abteilung Analytische und Technische Chemie
Institut für Chemie, Institut für Chemie der Universität Rostock.

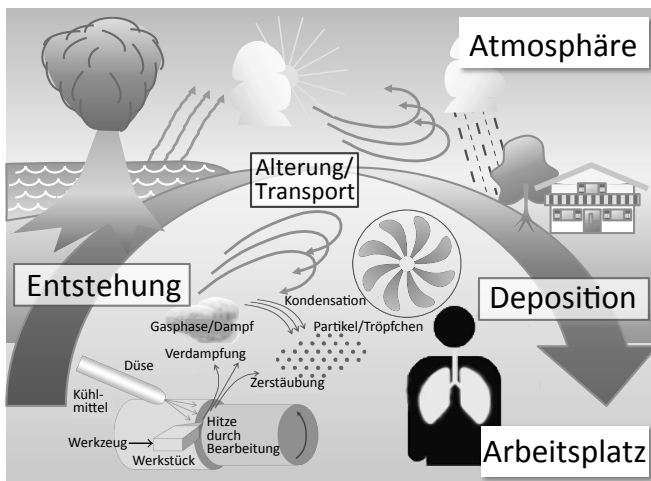


Bild 1. Vereinfachter schematischer Lebenszyklus von Aerosolpartikeln. Das generierte Aerosol ist während des Transports – sowohl in der Umwelt als auch am Arbeitsplatz – verschiedenen Transformations- und Alterungsprozessen unterworfen.

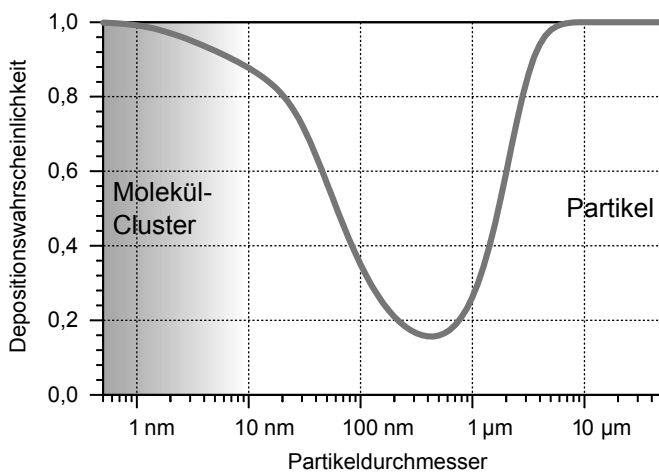


Bild 2. Depositionswahrscheinlichkeit im menschlichen Atemtrakt in Abhängigkeit von der Partikelgröße. Partikel < 10 nm verhalten sich immer mehr wie Einzelmoleküle mit zunehmender Abscheidewahrscheinlichkeit. Modellrechnung nach Ferron et al. [21] für Ruheatmung durch die Nase mit 750 ml Atemzugvolumen, 12 min⁻¹ Atemfrequenz und einer Partikeldichte von 1 g cm⁻³.

Maschineneinhausungen unerwünschte hochkonzentrierte Expositionen entstehen [10].

In der Literatur wird über die Probenahme semivolatiler Substanzen seit einiger Zeit diskutiert [11; 17 bis 19]. Die Beschränkung auf die reine Partikelprobenahme und das Ignorieren der Gasphase des Aerosols kann zum Verlust eines nicht unerheblichen Anteils der Zielanalyten führen, da die Gas-Partikel-Fraktionierung (GPF) in Abhängigkeit von Substanz, Temperatur, Konzentration, Partikelgröße und -form und auch vom Probenahmestrom zwischen 0 und 100 % variieren kann. Demgegenüber werden bei reinen Gasprobenahme – z. B. auf einem Adsorptionsröhrchen – aufgrund der niedrigen Diffusivität unter Umständen nicht sämtliche Tröpfchen erfasst und die Partikelphase wird nicht ausreichend repräsentiert.

1.2 Inhalation von semivolatilen Substanzen

„Fehlmessungen“ beim Grad der Fraktionierung können im Detail zu erheblichen toxikologischen Fehleinschätzungen führen, da die Partikel- und Dampfphase des Aerosols bei der Inhalation unterschiedliche Depositionseigenschaften

zeigen (Bild 2) [20; 21]. Partikel werden entsprechend ihren aerodynamischen (Trägheits-) und thermodynamischen (Diffusions-) Eigenschaften abgeschieden. Sind sie größer als 10 µm, gelten sie allgemein als nicht mehr inhalierbar, da sie Nase und Pharynx kaum passieren können [22]. Mit abnehmendem Partikeldurchmesser sinkt ihre Depositionswahrscheinlichkeit aufgrund abnehmender Trägheit. Für die ultrafeinen und Nanopartikel steigt sie jedoch wieder an, da der Transport zur Atemwegswand fortschreitend von den diffusiven Partikeleigenschaften bestimmt wird.

Unterhalb von etwa 3 nm bestehen die Partikel zunehmend aus Clustern weniger Moleküle. Ihr diffusiver Transport ist so hoch, dass die Abscheidewahrscheinlichkeit immer näher an 100 % liegt. Aber für Gase ist die Modellierung auf der Basis reiner Partikelabscheidung nicht mehr sinnvoll, weil sie über Flüssigkeitsoberflächen einen Dampfdruck und damit eine nur fraktionierte Aufnahme aufweisen können. Weitere Eigenschaften, wie z. B. die chemische Reaktionsfähigkeit, die Löslichkeit in den Flüssigkeiten der Atemwegsflächen und des Gewebes, die Translokation über das Epithel und damit nicht zuletzt die Verfügbarkeit im Gesamtsystem des Körpers spielen dabei eine Rolle [23; 24]. Die Vorgänge bei der Inhalation von Gasen sind daher substanzabhängig und unterscheiden sich erheblich vom Depositionsverhalten der Partikel. Bei hygroskopischen Substanzen sind zusätzlich feuchteabhängige Prozesse zu berücksichtigen, da die Luftfeuchtigkeit in der Lunge bei 99,5 % liegt [25; 26].

1.3 Probenahmetechnik für Aerosole aus semivolatilen Substanzen

Für eine eingehende Risikobewertung von SV-Substanzen sollten daher die Substanz und die Gas-Partikel-Fraktionierung zum Zeitpunkt der Inhalation bekannt sein. Diese wird am Arbeitsplatz meist mit Filter und nachfolgendem Adsorber für die Dampfphase bestimmt [27; 28]. Die Probenahme vor Ort mit anschließender Analyse im Labor ist einfach und sicher durchzuführen und auf ihre Einsetzbarkeit, Verlässlichkeit und Reproduzierbarkeit untersucht.

Ein Problem sind die variierenden Bedingungen während der Probenahme. Aerosolpartikel unterliegen nach ihrer Generierung Transformations- und Alterungsprozessen (Bild 1), während derer sie über Koagulations- und Austauschprozesse mit ihrer Umgebung einem Gleichgewicht zustreben [29]. Aber schon geringe Änderungen in den Umgebungsbedingungen (z. B. Temperatur) führen zu einer Verschiebung der Gleichgewichtsbedingungen und damit zu einem dynamisch veränderlichen Aerosol. Schließlich werden die Partikel durch unterschiedliche Prozesse deponiert.

Vor der Abscheidung auf einem Filter befinden sich die Partikel in erster Näherung in Ruhe zur umgebenden Luft. Nach der Abscheidung strömt die Gasphase weiter, sodass die Partikel bis zum Ende der Probenahme einer höheren Relativgeschwindigkeit ausgesetzt sind [30]. Ändern sich Temperatur und Partialdruck der vorbeiströmenden Luft, kann dies durch Kondensation oder Absorption zu einer Erhöhung (blow-on) oder durch Evaporation zu einer Verminderung (blow-off) der abgeschiedenen Substanzmenge führen [11]. Das Ausmaß dieser Veränderungen ist in der Regel schwer zu bestimmen. Die ideale Referenzmessung von Partikeln sollte daher möglichst direkt vor Ort (*in situ*),

Daten der volatilen Substanzen. M_s : Molekulargewicht; ρ_s : Dichte; p_s : Sättigungsdampfdruck bei 25 °C; c_s : Sättigungskonzentration bei 25 °C; τ_s : Lebensdauer einzelner 1- μm -Tröpfchen in dampffreier Luft bei 25 °C, berechnet mit Gl. (4); $C_{n,p}$: Anzahlkonzentration monodisperser 1- μm -Tröpfchen, deren vollständige Verdunstung zur Sättigungskonzentration in der Luft führt, berechnet mit Gl. (6), DEHS = Di-ethyl-hexyl-sebacat.

Name	Summenformel	M_s in g mol ⁻¹	ρ_s in kg m ⁻³	p_s in Pa	c_s in mg m ⁻³	τ_s in s	$C_{n,p}$ in cm ⁻³
n-Octan	C ₈ H ₁₈	114,23	711	1890	8,65 · 10 ⁴		
n-Nonan	C ₉ H ₂₀	128,26	724	617	3,02 · 10 ⁴		
n-Decan	C ₁₀ H ₂₂	142,28	734	211	1,05 · 10 ⁴	1,53 · 10 ⁻³	2,76 · 10 ⁷
n-Undecan	C ₁₁ H ₂₄	156,31	743	75,2	3,66 · 10 ³	4,72 · 10 ⁻³	9,45 · 10 ⁶
n-Dodecan	C ₁₂ H ₂₆	170,34	751	27,9	1,28 · 10 ³	1,43 · 10 ⁻²	3,25 · 10 ⁶
n-Tridecan	C ₁₃ H ₂₈	184,36	758	10,8	4,42 · 10 ²	4,37 · 10 ⁻²	1,11 · 10 ⁶
n-Tetradecan	C ₁₄ H ₃₀	198,39	764	3,8	1,56 · 10 ²	1,30 · 10 ⁻¹	3,89 · 10 ⁵
n-Pentadecan	C ₁₅ H ₃₂	212,42	769	1,49	5,40 · 10 ¹	3,89 · 10 ⁻¹	1,34 · 10 ⁵
n-Hexadecan	C ₁₆ H ₃₄	226,44	773	0,603	1,88 · 10 ¹	1,17	4,65 · 10 ⁴
n-Heptadecan	C ₁₇ H ₃₆	240,47	777	0,247	7,20	3,19	1,76 · 10 ⁴
n-Octadecan	C ₁₈ H ₃₈	254,50	781	0,103	2,70	8,75	6,62 · 10 ³
n-Nonadecan	C ₁₉ H ₄₀	268,53	784	0,043	9,24 · 10 ⁻¹	26,7	2,23 · 10 ³
n-Eicosan	C ₂₀ H ₄₂	282,55	787	0,018	2,79 · 10 ⁻¹	90,8	6,75 · 10 ²
DEHS	C ₂₆ H ₅₀ O ₄	426,69	912	0,05	1,08		

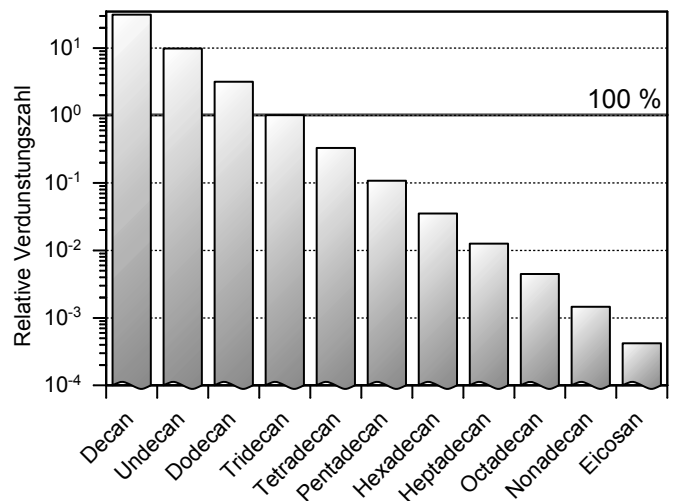
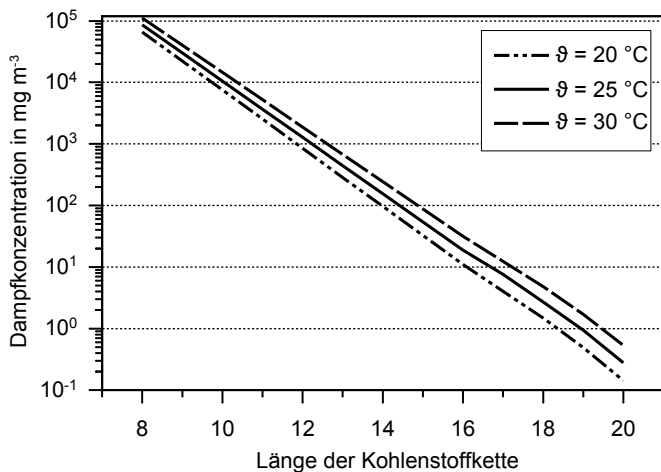


Bild 3. Flüchtigkeit von semivolatilen Substanzen: Links: Sättigungsdampfdruck von n-Alkanen bei drei verschiedenen Umgebungstemperaturen in Abhängigkeit von der Länge der Kohlenstoffkette. Rechts: Flüchtigkeit der n-Alkane, dargestellt als relative Verdunstungszahl (i. e. als Dampfdruck der Substanz in Relation zum Dampfdruck von Diethylether mit 586 hPa bei 20 °C).

unbewegt zur Umgebungsluft, kontaktlos zu anderen Oberflächen und ohne Änderung der Umgebungsbedingungen durchgeführt werden.

1.4 Zielsetzung

Mit der vorliegenden Untersuchung wurde am Beispiel der unterschiedlich volatilen homologen Reihe der n-Aliphaten (Tabelle, Bild 5) das Verhalten eines arbeitsplatztauglichen Filterprobenahmesystems (GGP, Bild 4) [31] exemplarisch untersucht. Ziel war es, experimentell das am Arbeitsplatz eingesetzte Probenahmesystem mit In-situ-Referenzmessungen zu vergleichen. Für diesen Systemvergleich wurden möglichst konstante Bedingungen bei Temperatur, Partikelgröße und -konzentration, Partialdruck und Probenahmefluss eingehalten. Zusätzlich wurde ein theoretisches Computermodell zum Verdunstungsverhalten von Tröpf-

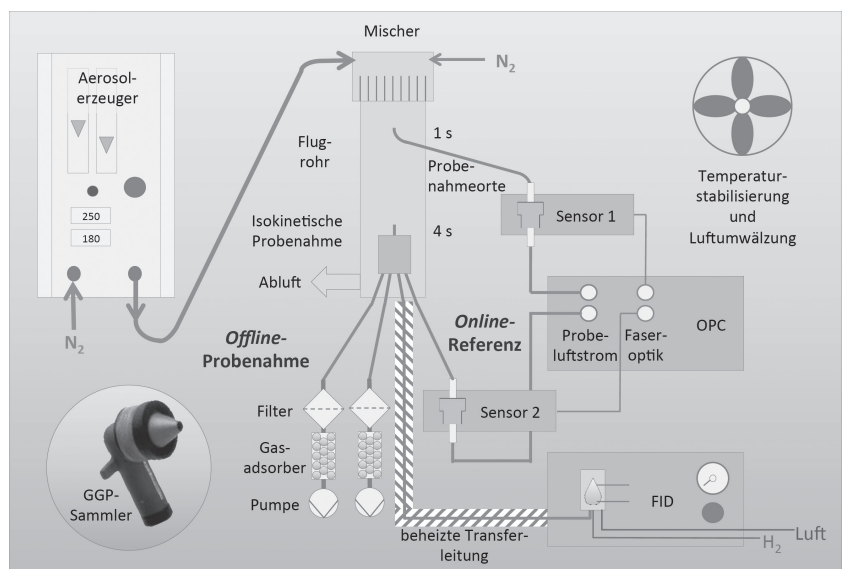


Bild 4. Experimenteller Aufbau für den Vergleich von Filter-Adsorbersammlern (GGP) mit Referenzmessungen aus optischem Partikelanalysator (OPC) und Flammenionisationsdetektor (FID). Das Experiment wurde in einer Klimakammer bei 25 °C durchgeführt. Zur Charakterisierung der Partikelverdunstung konnte der OPC im Flugrohr an zwei verschiedenen Stellen messen.

chen entwickelt, um geeignete Experimentalbedingungen herauszufinden und die Messungen zu interpretieren.

2 Methoden

2.1 Experimenteller Aufbau

In Bild 4 ist der experimentelle Aufbau für die Vergleichsmessungen dargestellt. Der gesamte Experimentalaufbau war in einer Klimakammer realisiert, in der die Luft temperaturstabilisiert bei $25 \pm 0,2$ °C mit 180-fachem Luftwechsel von unten nach oben umgewälzt wurde. Das Aerosol wurde durch einen Kondensationsgenerator für monodisperse Öltröpfchen (Modell SLG 270, Fa. Topas, Dresden, Deutschland) nach einem modifizierten Sinclair-LaMer-Prozess erzeugt. Dabei wurde im Verdampfer je nach Temperatur SV-Masse auf vorgelegte Kochsalz-Primärpartikel aufkondensiert. In einem Reheater wurden das SV-Material nochmals verdampft und durch Kondensation des übersättigten Dampfes monodisperse Tröpfchen erzeugt [32]. Über eine Transferleitung wurde das Aerosol zur Mischeinheit geleitet, dabei an die Umgebungstemperatur adaptiert und im Mischer mit reinem Stickstoff im Verhältnis 1 : 10 verdünnt. Ein Laminator verteilte den Volumstrom gleichmäßig über den Rohrquerschnitt eines Flugrohrs, wo sich das Aerosol stabilisieren konnte und die Transportphase aus Bild 1 simuliert wurde. Durch die nahezu laminaren Strömungsverhältnisse im Rohrrinneren waren Probenahmen nach 1 s und nach 4 s Stabilisierungszeit bei identischen Bedingungen möglich. Für die Messung wurde isokinetisch ein Teilstrom gezogen und über identische Rohr-führung zum Referenzsystem (Online-Messung) und zu den Arbeitsplatzsammlern (Offline-Messung) geleitet.

2.2 Online-Referenzmessung

Bei der Online-Referenzmessung wurde die Gas-Partikel-Verteilung mit möglichst geringer Beeinflussung durch Temperatur und Probenahme gemessen. Für die luftgetragene Partikelanalyse wurde ein optisches Einzelpartikel-spektrometer (OPC, Modell Welas digital 3000, Fa. Palas, Karlsruhe, Deutschland) mit einem Messbereich von 0,2 bis 10 μm gewählt. Sein Lampenlicht wurde über identische Glasfaserlichtleiter zu zwei externen Sensoren hin- und wieder zurückgeleitet, um eine Beeinflussung des Messvolumens durch Geräteabwärme oder -vibrationen zu vermeiden. Beide Köpfe wurden im 10-s-Takt alternierend vom selben Detektor ausgelesen, was zu einer Messung an zwei Orten „quasi-gleichzeitig“ und zu guter Vergleichbarkeit führte. Eine Xenon-Weißlichtlampe als Lichtquelle ermöglichte eine sehr gleichmäßige Größenkalibrierkurve ohne die bekannten Unstetigkeiten durch Mie-Resonanzen im Bereich der Lichtwellenlänge. Es wurde eine spezielle Kalibrierkurve mit einem Brechungsindex von 1,45 für Ali-phaten verwendet.

Anhand der gemessenen Partikelgröße d_p konnte bei bekannter SV-Materialdichte ρ_p die Massenkonzentration $C_{m,p}$ aus der gezählten Partikelanzahl C_n berechnet und durch Summation über alle Kanäle i die Gesamtkonzentration bestimmt werden:

$$C_{m,p} = \sum_i C_{n,i} \rho_p \frac{\pi}{6} d_{p,i}^3 \quad (1)$$

Zur Analyse der Gesamt-SV-Konzentration $C_{m,g}$ wurde ein Flammenionisationsdetektor (Modell 109-A, Fa. J.U.M.,

Karlsfeld, Deutschland) eingesetzt. Das Gerät lieferte die Kohlenwasserstoffkonzentration mit einer Auflösung von 1 ppb bis 1 ppm je nach Messbereich und war mit Propan kalibriert. Eine auf 180 °C stabilisierte Transferleitung von der Probenahmestelle zum Analysator gewährleistete eine vollständige Verdampfung aller Partikel vor der Analyse. Die Konzentration der Dampfphase $C_{m,v}$ wurde als Differenz von Partikelkonzentration $C_{m,p}$ und Gesamtkonzentration $C_{m,g}$ ermittelt:

$$C_{m,v} = C_{m,g} - C_{m,p} \quad (2)$$

2.3 Offline-Arbeitsplatz-Probenahme-System

Das Offline-Probenahmesystem (Modell GGP, GSA-Neuss-GmbH, Neuss; Deutschland), entwickelt am Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), bestand aus einem Kleingehäuse mit batteriebetriebener Pumpe und somit der Möglichkeit für eine personenbezogene Probenahme [31]. Im Gehäuse waren ein Glasfaserfilter für die einatembaren Partikelanteile (37 mm; Fa. Macherey-Nagel, Deutschland) und eine Adsorberkartusche (3 g XAD-2; Fa. Supelco, Deutschland) eingesetzt. Um die Messunsicherheit zu bestimmen, wurden jeweils zwei Systeme parallel betrieben und die Probenahme wiederholt. Nach der Probenahme (2 h; Probenahmefluss: 3,5 l min⁻¹) wurden Filter und XAD-2 getrennt mit Tetrachlorethylen (C₂Cl₄, Fa. Merck, Deutschland) eluiert; Vortests lieferten Wiederfindungsraten für die Substanzen zwischen 93 und 107 %. Die Extrakte wurden mit einem Fourier-Transform-Infrarotspektrometer (Modell Avatar 370 DTGS, Fa. Nicolet/Thermo-Scientific Inc., USA) mittels Infrarotabsorption zwischen 3 000 und 2 800 cm⁻¹ analysiert [33].

2.4 Messunsicherheit

Um die Validität der Online- vs. Offline-Vergleichsmessungen einschätzen zu können, wurden die Messunsicherheiten der Systemkomponenten und des Gesamtsystems untersucht. Im Falle des OPC waren sie besonders kritisch zu betrachten, da die Umrechnung der gemessenen Partikelanzahlkonzentration in die Massenkonzentration durch Gl. (1) erhebliche Auswirkungen hatte. Insgesamt wurde für den OPC eine systematische Messunsicherheit von 0,7 % für die Kanalauflösung (abhängig vom Betriebsmodus) und 2,9 % für die Bestimmung der Massenkonzentration sowie von 0,9 % für die Stabilität des Probenahmestroms ermittelt. Für die Analysen mit Flammenionisationsdetektor wurde eine Messunsicherheit in Abhängigkeit von der gemessenen Substanz zwischen 4,2 % für n-Decan und 8,4 % für n-Eicosan gefunden. Für die Dampfphase ergab sich daraus aufgrund der Differenzbildung in Gl. (2) eine systematische Messunsicherheit zwischen 7,1 und 11,5 %.

Für die Ermittlung einer Messunsicherheit der Off-line-Probenahme wurde zusätzlich auf Unterlagen aus systematischen Messungen zu den Variationskoeffizienten der Gesamtmethode sowie auf die Software des IFA nach DIN EN 1076 [34] zurückgegriffen. Für die Kalibrierung bestand demnach eine Unsicherheit von 1,0 und 1,9 % für die Filter- bzw. Adsorbermessungen; für die Gesamtmethode wurde sie zwischen 20,6 und 25,3 % für 20 bzw. 1 m³ Probeluftvolumen angegeben. Viele der dort einbezo-

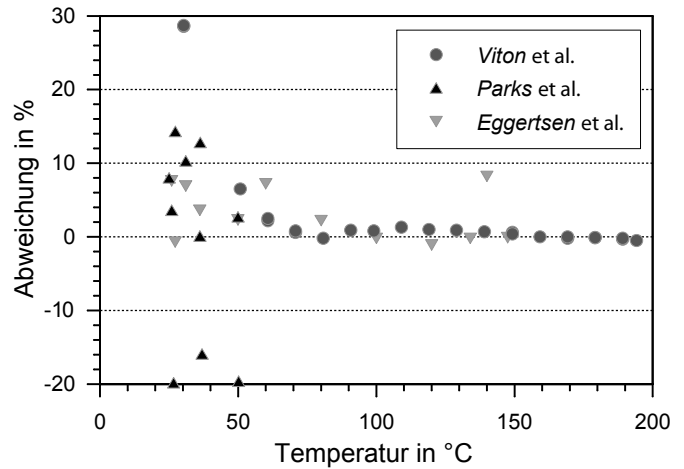
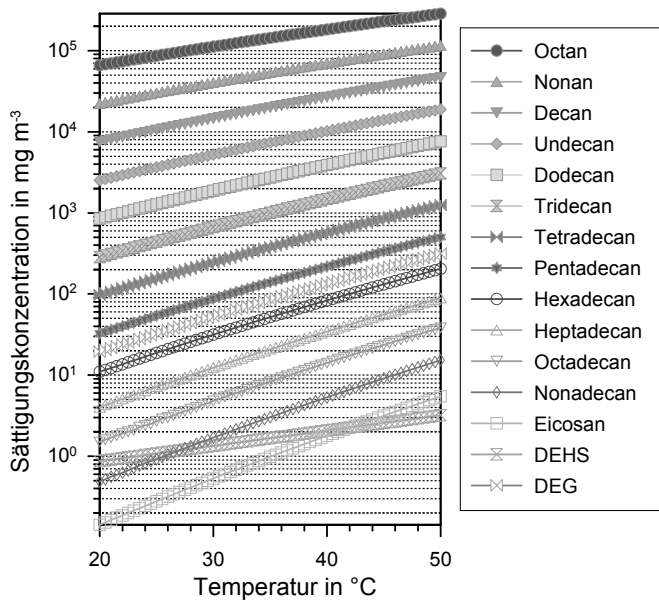


Bild 5. Links: Sättigungskonzentration verschiedener volatiler Substanzen in Abhängigkeit von der Temperatur. Rechts: Relative Abweichung zwischen den mit dem vorliegenden Modell berechneten Dampfdruckdaten und experimentellen Daten aus der Literatur [39 bis 41]. Die Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Daten ist oberhalb von 100 °C besser; die Abweichungen werden bei Umgebungstemperatur größer (DEHS: Di-ethyl-hexyl-sebacat, DEG: Diethylen glycol).

genen Unsicherheitsfaktoren wurden jedoch bei den hier durchgeführten Experimenten vermieden: Der Zeitraum für die Experimente war eng begrenzt, die Materialien und Reagenzien stammten aus identischen Chargen und die Messungen wurden immer von denselben Experimentatoren durchgeführt, sodass die zu erwartende Unsicherheit deutlich niedriger angenommen wurde.

Der Einfluss zufälliger Faktoren (menschliche Einflüsse, Wiederholungsvariabilität, zeitliche Schwankungen), des Aerosolgenerators (Anzahlkonzentration, Größenstabilität), der Klimakammern und der Pumpen wurde durch wiederholte Parallelmessungen im Mittel über alle verwendeten Substanzen bestimmt. Die daraus gewonnenen Variationskoeffizienten betragen 2,5 % (Adsorber-Dampfanalyse) und 6,2 % (Filteranalyse).

2.5 Modellierung der Verdunstung

Ein theoretisches Modell des Partikelverhaltens auf der Basis des diffusiven Transports benötigt neben der Temperatur- und Zeitabhängigkeit des Prozesses auch die Tröpfchenzusammensetzung, -größe, Verdunstungswärme, Oberflächenspannung/Krümmungsradius, den Molekültransport in der Oberflächengrenzschicht und die Diskontinuität bei der Molekülbewegung. Das für diese Experimente entwickelte Computermodell der Partikelalterung beschränkt sich auf die ersten vier dieser Parameter, da die weiteren für die hier betrachteten Alkanpartikel im Mikrometerbereich von untergeordneter Bedeutung sind. Die Grundgleichung für die Tröpfchenalterung lautet [35; 36]:

$$\frac{\partial m}{\partial t} = 2\pi d_p D_j (c_p - c_1) \quad (3)$$

mit

m : Tröpfchenmasse

d_p : Tröpfchendurchmesser

D_j : Gasphasendiffusionskoeffizient

c_p : Dampfkonzentration an der Partikeloberfläche

c_1 : Dampfkonzentration in der Umgebungsluft

Die Berechnung des Diffusionskoeffizienten D_j findet sich in Abschnitt 2.7.

Die Lebensdauer τ_p eines Tröpfchens kann aus Gl. (3) durch Integration über die Zeit mit einer exakten Lösung bei konstanten Bedingungen für einen Anfangströpfchendurchmesser $d_{p,0}$ zur Zeit $t = 0$ bestimmt werden:

$$\tau_p = \frac{\rho_p d_{p,0}^2}{8 D_1 (c_p - c_1)} \quad (4)$$

Ein Beispiel für die Lebensdauer von Alkantröpfchen ist in der Tabelle zu finden.

Der Mischungsprozess wurde als Eintrag von gesättigtem Aerosol mit der Dampfkonzentration $c_{s,0}$, der Partikelanzahlkonzentration $C_{n,p}$ und Partikelgröße $d_{p,0}$ in partikelfreie Luft der Konzentration $c_{1,1}$ mit dem Verdünnungsfaktor f (zum Zeitpunkt $t = 1$) modelliert:

$$c_{1,0} + C_{n,p} \rho_p \frac{\pi}{6} d_{p,0}^3 = f c_{1,1} + C_{n,p} \rho_p \frac{\pi}{6} d_{p,1}^3 \quad (5)$$

Aus Gl. (5) kann diejenige Grenzkonzentration $C_{n,p}$ berechnet werden, bei der alle Partikel verdunstet sind ($d_{p,1} = 0$) und $c_{1,1}$ dem Sättigungsdampfdruck c_s entspricht:

$$C_{n,p} = c_s \frac{6}{\pi \rho_p d_{p,0}^3} \quad (6)$$

Ein Beispiel für die Grenzkonzentration ist in der Tabelle zu finden.

Die Tröpfchenverdunstung wird aufgrund der Massenerhaltung durch den Dampfdruck in der Tröpfchenumgebung balanciert:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = C_{n,p} \frac{\partial m}{\partial t} \quad (7)$$

Die Gln. (3) und (7) beschreiben gemeinsam die Dynamik der Verdunstung einer Wolke monodisperser Tröpfchen. Sie können im Allgemeinen nicht exakt gelöst, sondern müssen

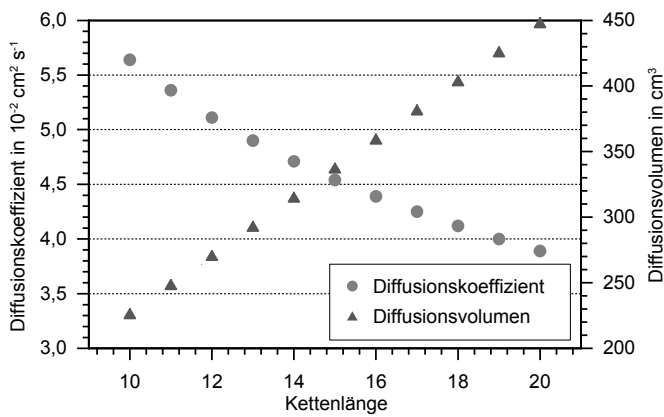


Bild 6. Diffusionskoeffizient und molekulare Diffusionsvolumina bei 25 °C in Abhängigkeit von der Kettenlänge für die verwendeten n-Alkane in Stickstoff nach Marrero [42]. Das Diffusionsvolumen für Stickstoff und Luft ist mit 18,5 bzw. 19,7 cm³ angegeben.

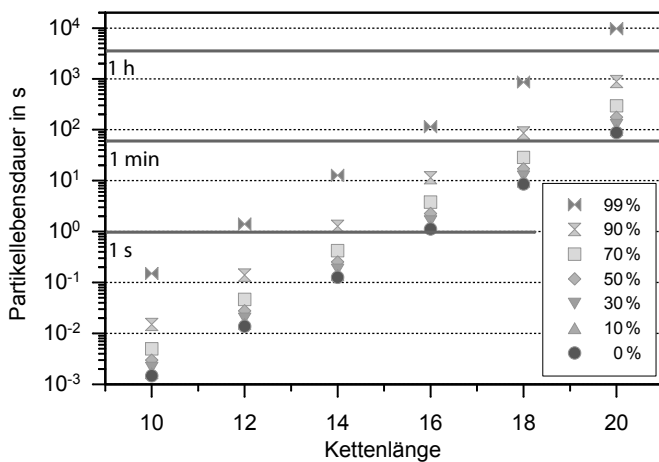


Bild 7. Modellrechnung zur Verdunstungsdauer von n-Alkantröpfchen mit 1 µm Anfangsdurchmesser entsprechend ihrer Kettenlänge bei unterschiedlichen relativen Sättigungsdampfdruckkonzentrationen (0 ... 99 %) bei 25 °C und unbeschränktem Luftvolumen.

mit numerischen Methoden angenähert werden. Es wurden zwei Modellversionen erstellt: zum einen ein Spreadsheet für monodisperse Partikel und zum anderen ein Programm in der Computerhochsprache C für polydisperse Partikelgrößenverteilungen.

Aus der Modellrechnung ergeben sich zwei Szenarien: In Szenario 1 bleibt die Konzentration der Luft c_1 vom Massenfluss $\partial m/\partial t$ unbeeinflusst (Einzeltröpfchen in unendlichem Luftvolumen). In Szenario 2 bleibt die Konzentration der Substanz insgesamt konstant, $\partial m/\partial t$ erhöht jedoch die Konzentration in der Gasphase (Tröpfchenwolke in einem endlichen Luftvolumen). Im letzteren Fall ist der Dampfdruck nicht allein von der Umgebungstemperatur abhängig, sondern zusätzlich von Partikelanzahlkonzentration, -größe und -verdunstungsrate.

2.6 Modellierung von Substanzmischungen

Bestehen die Tröpfchen aus Substanzmischungen, so ändert sich der Dampfdruck über der Oberfläche mit dem molaren Mischungsverhältnis. Der Sättigungsdampfdruck der Einzelsubstanz in der Umgebungsluft wird bei idealen Mischungen durch das Gesetz von Raoult [37] bestimmt, das die Relation zwischen dem Sättigungsdampfdruck c_j der

Substanz j und ihrem molaren Mischungsanteil n_j im Tröpfchen beschreibt:

$$\frac{c_j}{c_{j,\text{sat}}} = \frac{n_j}{\sum_{i=1}^m n_i} \quad (8)$$

2.7 Dampfdruckmodell

Der Dampfdruck einer Substanz über einer ebenen Flüssigkeitsfläche (Bild 5, links) ist von der Substanz und der Flüssigkeits- sowie Umgebungstemperatur abhängig. Für die theoretischen Rechnungen wurde das Modell von Ambrose und Walton [38] herangezogen, bei dem logarithmische Funktionen auf der Basis der reduzierten Temperatur, i. e. des Quotienten aus der Arbeits- und der kritischen Temperatur, mit einem Satz von Tabellenparametern in vorhandene Messdaten gefittet sind. Dadurch ist es möglich, den Dampfdruck mit guter Genauigkeit für einen großen Temperaturbereich zu berechnen. Die zugrunde liegenden Messdaten lagen für technische Prozesse (i. e. für höhere Temperaturen) vor; daher liegen die für dieses Experiment benötigten Temperaturen im Grenzbereich dieser Funktionen. Sie verlaufen zwar in physikalischer Hinsicht und relativ zueinander sinnvoll und ihre Unsicherheit wird anhand der Literaturtabellen mit nur etwa 0,3 % angegeben, Vergleiche zwischen den berechneten Werten und neueren Messungen [39 bis 41] zeigen jedoch, dass im Grenzbereich < 50 °C mit einer Abweichung von +5 % oder sogar mehr gerechnet werden muss (Bild 5, rechts).

2.8 Diffusionsmodell

Für den diffusiven Transport wurde das Modell von Marrero [42] verwendet (Bild 6). Die Modellgleichung basiert jeweils für SV-Substanz a und Trägergas b auf den Basisparametern Temperatur T , Druck P , Molekulargewicht M und dem molekularen Diffusionsvolumen v . Daten für M und v sind in der Tabelle und Bild 6 zu finden.

$$D_{ab} = \frac{0,001 \cdot T^{1,75} \sqrt{\frac{1}{M_a} + \frac{1}{M_b}}}{P \left[\sqrt[3]{\sum v_a} + \sqrt[3]{\sum v_b} \right]^2} \quad (9)$$

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Modellrechnung: Verdunstungsverhalten von Tröpfchen aus Reinsubstanz

Bild 7 zeigt die Lebensdauer für Tröpfchen von anfänglich 1 µm Größe bei unterschiedlicher Sättigungskonzentration c_s auf der Basis von Gl. (4) für Szenario 1. Der dynamische Bereich der Lebensdauer reicht von wenigen Millisekunden für n-Decan bei Reinsubstanz bis zu mehr als einer Stunde für n-Eicosan bei nahezu gesättigter Gasphase.

Bild 8, links zeigt den Einfluss erhöhter Tröpfchenkonzentration in Szenario 2. Die Lebensdauer verlängert sich deutlich, wenn ein nennenswerter SV-Anteil in Form von Tröpfchen hinzugefügt wird. Zum Beispiel beträgt die Lebensdauer eines einzelnen 1 µm großen Hexadecantröpfchens etwa 1 s. Bis zu einer Konzentration von $4 \cdot 10^4$ cm⁻³ steigt die Lebensdauer auf mehr als 10 s an. Bei noch höherer Konzentration wird die Sättigungskonzentration erreicht, die Tröpfchen können nicht mehr vollständig verdunsten

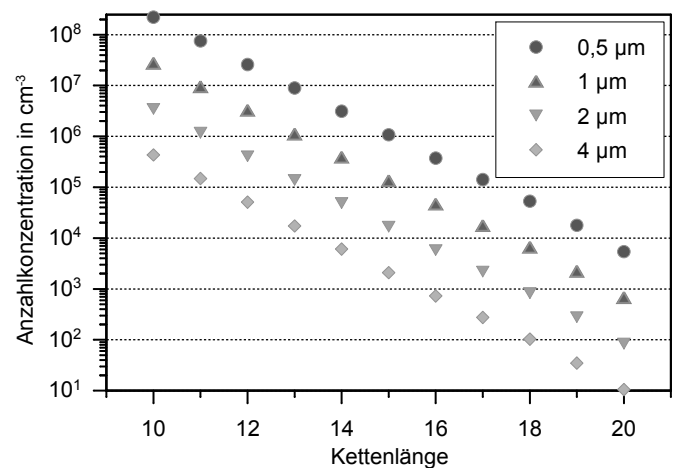
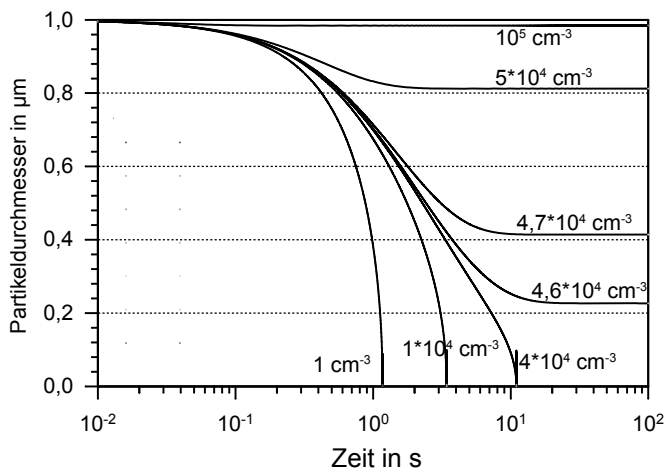


Bild 8. Modellrechnung zur Verdunstung einer Alkantröpfchenwolke in einem beschränkten Luftvolumen. Links: Dynamischer Verdunstungsverlauf von Anfangs 1 µm großen n-Hexadecanpartikeln in Abhängigkeit von ihrer Anzahlkonzentration. Ab $4,6 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$ ist die Verdunstung unvollständig, da die Sättigungskonzentration erreicht ist. Die Partikel schrumpfen, sind aber nicht verschwunden. Rechts: Grenzkonzentration für n-Alkane verschiedener Partikelgrößen (0,5 bis 4 µm), bei der die Sättigung erreicht ist. Alle Berechnungen für 25 °C und partikel- und dampffreie Verdünnungsluft.

und bleiben als geschrumpfte Tröpfchen erhalten. Ist die Tröpfchenkonzentration höher als die Grenzkonzentration (10^5 cm^{-3} in Bild 8, links), endet die Verdunstung und der Tröpfchendurchmesser bleibt stabil. Die Grenzkonzentration ist nach Gl. (6) (Bild 8, rechts) erreicht, wenn die zugeführte Tröpfchenmasse die Sättigungskonzentration balanciert und alle Tröpfchen gerade eben verdunsten können.

3.2 Modellrechnung: Verdunstung von Tröpfchen aus Substanzmischungen

Wie die Modellierung eines Zwei-Substanz-Gemisches (Bild 9) zeigt, bleibt die individuelle Charakteristik der Verdunstung einer Substanz erhalten, wird jedoch durch das Vorhandensein des anderen Anteils modifiziert. Die Grafik zeigt den Verdunstungsverlauf von 100 % n-Hexadecan und 100 % n-Eicosan als untere und obere Grenzkurve. Die Lebenszeit des 50 : 50-Mischtröpfchens verläuft zwischen den beiden Grenzkurven, der höher volatile Anteil verdunstet jedoch aufgrund des niedrigeren Dampfdrucks langsamer. Der niedriger volatile Anteil verdunstet rascher, da der molare Massenanteil geringer ist und das Tröpfchen am Ende fast nur noch aus Reinsubstanz niedriger Volatilität besteht. Dabei wird von ideal gemischten Tröpfchen ausgegangen und die durch veränderte Materialviskosität modifizierten tröpfcheninternen Transportvorgänge, die zu einer Verarmung der höher volatilen Substanz in der oberflächennahen Grenzschicht führen, bleiben unberücksichtigt.

3.3 Messung der Tröpfchenverdunstung

Die Verdunstung von Tröpfchen konnte experimentell anhand der Messdaten des OPC mit den beiden parallel messenden optischen Einheiten beobachtet werden. In Bild 10 sind die Analysen verschieden großer, quasi-monodisperser Tröpfchenanzahlkonzentrationen dargestellt. In 80 % aller Messungen wurden Abweichungen von weniger als 10 % zwischen den gemessenen und den modellierten Verdunstungszeiten gefunden. In allen dargestellten Tröpfchengrößenverteilungen nimmt die Anzahl der Tröpfchen (Peakhöhe oder Flächenintegral) durch die Verdunstung ab, da verdunstete Tröpfchen nicht mehr erfasst werden. Durch die Verwendung monodisperser Tröpfchen kann das Schrumpfen gut beobachtet werden. Nach 3 s Alterungszeit

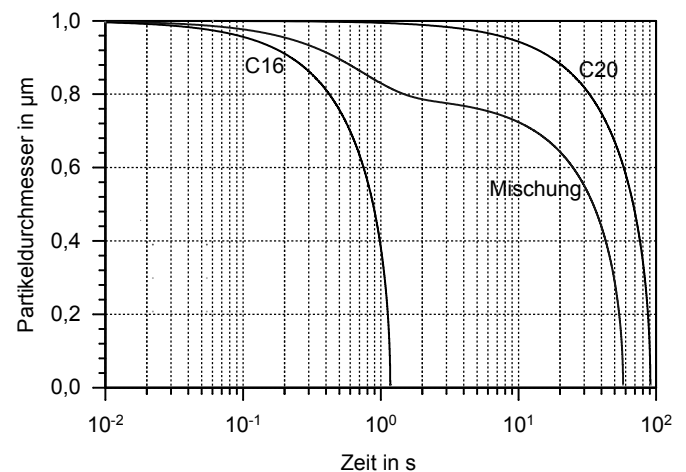


Bild 9. Modellrechnung zum dynamischen Verdunstungsverlauf eines Anfangs 1 µm großen Einzeltröpfchens aus reinem n-Hexadecan (C16), n-Eicosan (C20) und eines zu gleichen Teilen aus beiden Substanzen gemischten Tröpfchens bei 25 °C Temperatur und und dampffreier Verdünnungsluft.

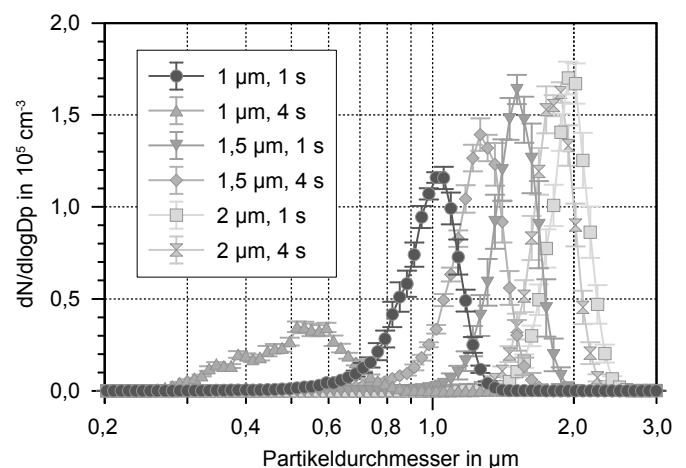


Bild 10. Messung der Verdunstung von n-Hexadecantröpfchen unterschiedlicher Durchmesser mit dem optischen Partikelanalysator nach 1 und 4 s Aufenthaltszeit im Flugrohr. Temperatur: 25 °C, Partikelgröße: 1, 1,5 und 2 µm.

ist der mediane Durchmesser aller Verteilungen deutlich niedriger. Da der Verdunstungsfluss pro Flächeneinheit aufgrund konstanter Umgebungsbedingungen gleich bleibt und der Quotient aus Oberfläche und Volumen mit fallen-

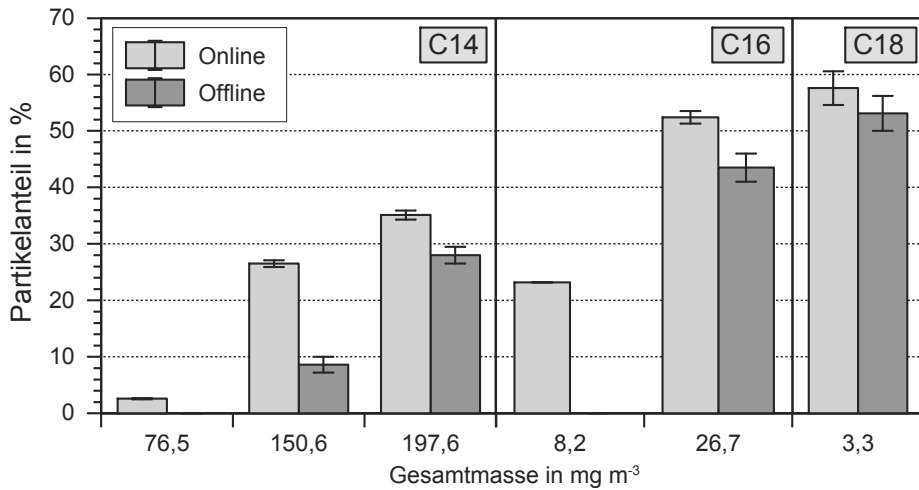


Bild 11. Methodenvergleich: Messung der Gas-Partikel-Fraktionierung von n-Tetradecan (C14), n-Hexadecan (C16) und n-Octadecan-Tröpfchen (C18) mit der Referenzmethode (online) und der Filter-Adsorbermethode (offline) bei 25 °C.

wachsender Konzentration die Referenz- und Filtermessungen immer besser übereinstimmen. Die Partikelfraktion ändert sich neben der Partikelgröße auch mit der Substanz. Für die etwas flüchtigeren Substanzen (n-Tetradecan-C14 und n-Hexadecan-C16) zeigen sich Unterschiede bis zu einem Faktor 3 (C14; 150,6 mg m⁻³) oder gar kein Partikelanteil mehr. Für die schwerer flüchtige Substanz (n-Octadecan-C18) sind Offline- und Online-Messwert sehr ähnlich. Die Differenzen zwischen Online- und Offline-Methode sind hier auch geringer, weil die Lebensdauer der Tröpfchen auf dem Filter (Bild 7) länger ist.

der Tröpfchengröße abnimmt, verdunsten kleine Tröpfchen rascher als große. Im Falle der 1-µm-Tröpfchen führen mutmaßlich turbulente Prozesse nach 4 s zu einer erheblich deformierten Größenverteilung.

3.4 Vergleichende Messung der Gas-Partikel-Fraktionierung

In Bild 11 ist der gemessene Tröpfchenanteil der Online- und Offline-Methode vergleichend dargestellt. Für alle drei dargestellten Substanzen wurden im Rahmen der Messunsicherheit vergleichbare Gesamtkonzentrationen gefunden. Um Verfälschungen durch Lagerung und Transport zu verhindern, wurden die Offline-Proben direkt nach der Sammlung in 10 ml C₂Cl₄ extrahiert. Die Summenanalyse von Gas- und Partikelphase erschien daher verlässlich und zeigte unter den Experimentalbedingungen und im Rahmen der Messunsicherheit keine Abweichungen von der Referenzmethode. Die hier ermittelten Daten können daher als Benchmark für die Methodenoptimierung verwendet werden.

In Bild 11 zeigt sich für n-Tetradecan und n-Hexadecan (C14, C16) eine deutliche Abhängigkeit der Partikelfraktion von der Gesamtkonzentration. Bei geringer Gesamtkonzentration findet sich keine Filterabscheidung, während mit

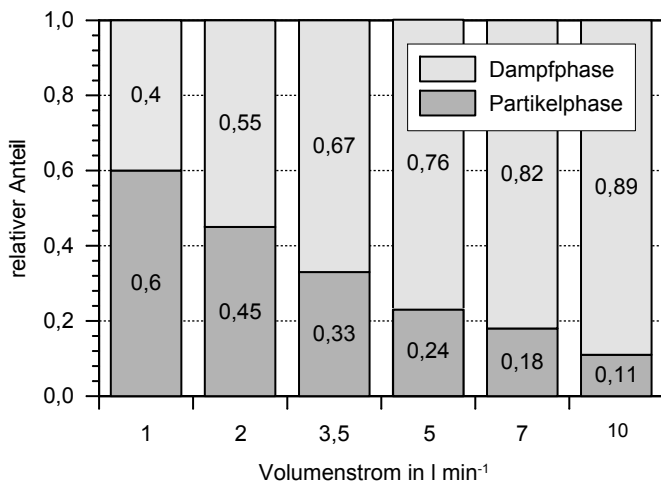


Bild 12. Messdaten der erhöhten Verdunstung vom Filter in Abhängigkeit vom Probenahmefluss.

3.5 Tröpfchenverhalten nach der Deposition auf dem Filter-substrat

Ist ein Tröpfchen auf dem Substrat abgeschieden, erfährt es eine Relativbewegung zum Probenahmestrom. Sind die Umgebungskonditionen nicht ideal und konstant wie im Experiment, werden deutliche Abweichungen bei der Filterfraktion erwartet. Bei erhöhtem Dampfdruck oder (durch Wärmeleitung im Probenhalter) kühler Filtermatrix kann Substanz aufkondensieren oder im umgekehrten Fall verdunsten. Die nicht idealen Umgebungskonditionen umfassen neben den Hauptparametern Probenahmetemperatur und -konzentration auch das Gesamtvolumen der vorbeiströmenden Gasphase, die bereits deponierte Partikelmasse und weitere, experimentell weniger leicht zugängliche Parameter, wie die Matrixstruktur des Filters, die Benetzbarkeit der Matrix (Oberflächenspannung), die Wärmeleitfähigkeit und – bei Misch-aerosolen – die mögliche chemische Reaktion mit bereits vorher deponierten Tröpfchen. Die Relativbewegung führt zu einer Veränderung der diffusiven Grenzschicht an der Partikeloberfläche und vom rein diffusiven zum konvektiven, evtl. turbulenten Wärme- und Massentransport mit erheblich größeren Diffusionskoeffizienten. Dieser Effekt ist beim menschlichen

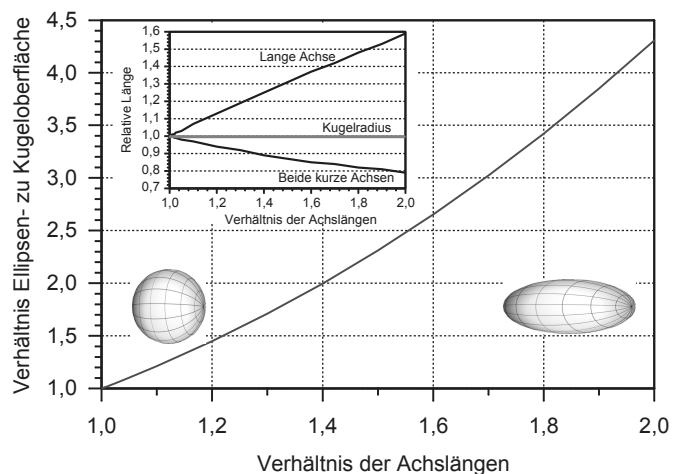


Bild 13. Berechnung des Zusammenhangs zwischen Form und Oberfläche. Vergrößerung der Oberfläche bei konstantem Volumen durch den Übergang vom kugelförmigen (Achslängenverhältnis = 1) zum rotations-elliptisch geformten Tröpfchen (Achslängenverhältnis = 2, i. e. das Verhältnis zwischen langem und kurzem Ellipsen-Radius ist 2, siehe kleine Grafik).

Temperaturempfinden als Windkühltemperatur bekannt und wirkt sich auch bei technischen Anlagen aus, die der Witterung ausgesetzt sind [43]. Im Fall der Filterprobenahme führt diese Veränderung der Grenzschicht zu einer Abhängigkeit der Partikelverdunstung vom Probenahme-fluss. **Bild 12** zeigt ein Beispiel für diese Abhängigkeit mit einem Verlust von bis zu 89 % der gesammelten Filtermasse.

Ein weiterer Parameter ist die Änderung der Tröpfchenform [30; 44] und daraus folgend der Kontaktoberfläche zur Umgebungsluft nach der Abscheidung. In **Bild 15** ist ein Beispiel für die Veränderung dieser Oberfläche berechnet, wenn sich das Tröpfchen von reiner Kugelform im luftgetragenen Zustand zu einem Rotationsellipsoid nach der Abscheidung verformt hat. Die Abweichung von der Kugelform führt rasch zu einer deutlichen Vergrößerung der Oberfläche, über die ein beschleunigter Austausch von Tröpfchenmasse möglich ist.

4 Fazit

Aus den vorliegenden Ergebnissen können folgende Schlüsse gezogen werden:

- Die Effekte bei der Probenahme semivolatiler Substanzen sind nicht zu vernachlässigen und lassen sich unter idealen Bedingungen (konstante Umgebungstemperatur, monodisperse Partikel, konstante Partikelkonzentration und Probenahme-flüsse) gut demonstrieren.
- Je schwerer flüchtig eine Substanz ist, desto sicherer ist sie auf dem Filter zu finden und die Analysen zur Dampf-Partikel-Fraktionierung zwischen Offline- und Online-Probenahmemethode stimmen immer besser überein; das Gleiche gilt für immer volatilere Substanzen, die zunehmend in der Gasphase vorliegen und vorrangig im Adsorber gesammelt werden.
- Für den semivolatilen Übergangsbereich (n-Tetradecan, n-Hexadecan) zeigen sich z. T. erhebliche Abweichungen in der Verteilung zwischen Partikel und Dampfphase zwischen den beiden Messmethoden.
- Grundsätzlich sollte, sobald semivolatile Substanzen im Arbeitsplatz-aerosol vermutet werden, die Summenanalyse aus Partikel- und Dampfphase der reinen Filter- bzw. der reinen Gasprobenahme vorgezogen werden, um gravierende Fehler zu vermeiden [45]. Die Messung der Summe ist die einzige Möglichkeit, SVOC sicher zu erfassen, da sie unabhängig von Evaporationen und Ab-/Adsorptionseffekten ist. Die getrennte Sammlung der Dampf- und Partikelphase kann zu erheblichen Messfehlern führen, besonders bei Substanzen mit Siedepunkten unter 250 °C.

Aufgrund der Erkenntnisse aus den Versuchen im Rahmen des Forschungsprojektes wurde die Einstufung von semivolatilen Substanzen in der Technischen Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 900 [28] und der MAK-Werte-Liste [46] verändert. Für derartige Stoffe wird eine gemeinsame Probenahme von einatembaren Partikeln und Dämpfen gefordert; die Beurteilung hat auf der Basis der Summe aus Dampf und Partikel zu erfolgen.

Die Untersuchungen am Helmholtz Zentrum München sollen nun in einem weiteren Projekt fortgeführt werden. Ziel ist es, weitere Erkenntnisse beim Verhalten von semivolatilen Aerosolen zu erhalten. So ist z. B. das Alterungsverhalten von Aerosolen von Interesse. Auch sollen weitere

Stoffgruppen untersucht werden, die an Arbeitsplätzen von Bedeutung sind.

Anmerkungen

Die vorliegende Studie wurde seitens der Forschungsförderung der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung initiiert und unter der Nummer FP299 gefördert. Der vollständige Abschlussbericht ist im Internet veröffentlicht [47].

Literatur

- [1] Rühl, R.; Bagschik, U.; Breuer, D.; Höber, D.; Kalberlah, F.; Krutisch, I. et al.: Assessment of old hydrocarbon measurements using the new workplace limit values for hydrocarbon mixtures. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 68 (2008) Nr. 6, S. 275–277.
- [2] Huynh, C.; Herrera, H.: Occupational exposure to mineral oil metalworking fluid (MWFs) mist: Development of new methodologies for mist sampling and analysis. Results from an inter-laboratory comparison. J. Phys. (2008) Conference Series 151 (2009) 012040, S. 2-17.
- [3] Simpson, A.; Stear, M.: Occupational exposure to metalworking fluid mist and sump fluid contaminants. Ann. Occup. Hyg. 47 (2003) Nr. 1, S. 17-30.
- [4] 31. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung zur Begrenzung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen bei der Verwendung organischer Lösemittel in bestimmten Anlagen) (31. BImSchV). BGBl. I (2001) Nr. 44, S. 2180-2213; zul. geänd. BGBl. I (2015) Nr. 17, S. 670-677.
- [5] Varnskühler, B.; Fittschen, U. E. A.; Georg, H.; Goebel, A.; Wesselmann, M.: Untersuchung der Emissionen eines Laserdruckers in der Prüfkammer und am Arbeitsplatz. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 74 (2014) Nr. 6, S. 245-250.
- [6] Koppisch, S.; Gabriel, S.; Hahn, J.-U.; Bagschik, U.; Voßberg, A.; Böckler, M.: Zinkexpositionen in der Metallbranche. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 73 (2013) Nr. 9, S. 351-357.
- [7] Keller, F.-X.: Field investigations applied to wood dust emissions around vertical panel saws. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 74 (2014) Nr. 1-2, S. 21-26.
- [8] Mielke, H.; Gundert, A.; Abraham, K.; Gundert-Remy, U.: Acute inhalative exposure assessment: Derivation of guideline levels with special regard to sensitive subpopulations and time scaling. Toxicology 214 (2005), S. 256-267.
- [9] Gauthier, S. L.: Metalworking fluids: Oil mist and beyond. Appl. Occup. Environ. Hyg. 18 (2003), S. 818-824. doi:10.1080/10473220390237313
- [10] Lillienberg, L.: Exposure to metalworking fluid aerosols and determinants of exposure. Ann. Occup. Hyg. 52 (2008) Nr. 7, S. 597-605.
- [11] Raynor, P.: Mist generation from metalworking fluids formulated using vegetable oils. Ann. Occup. Hyg. 49 (2005) Nr. 4, S. 283-293.
- [12] Thornburg, J.; Leith, D.: Mist generation during metal machining. J. Tribol. 122 (2000) Nr. 3, S. 544-549. doi:10.1115/1.555399
- [13] Piacitelli, G. M.; Sieber, W. K.; O'Brien, D. M.; Hughes, R. T.; Glaser, R. A.; Catalano, J. D.: Metalworking fluid exposures in small machine shops: an overview. AIHA J. 62 (2001) Nr. 3, S. 356–370. doi:10.1080/15298660108984638

- [14] Review of evidence on health aspects of air pollution – REVIHAAP Project. Hrsg.: WHO, Regional Office for Europe, Kopenhagen, Dänemark 2013.
- [15] *Rückerl, R.; Schneider, A.; Breitner, S.; Cyrus, J.; Peters, A.*: Health effects of particulate air pollution: A review of epidemiological evidence. *Inhal. Toxicol.* 23 (2011) Nr. 10, S. 555-592. doi:10.3109/08958378.2011.593587
- [16] Loss in life expectancy attributable to exposure to fine particulate matter – Maps. Hrsg.: Clean Air For Europe 2004. http://ec.europa.eu/environment/archives/cafe/general/pdf/map_pm.pdf
- [17] *Dragan, G. C.; Karg, E. W.; Nordsieck, H.; Schnelle-Kreis, J.; Breuer, D.; Arteaga-Salas, J. M.* et al.: Short-term evaporation of semi-volatile n-alkane aerosol particles: experimental and computational approach. *Environ. Eng. Manag. J.* 13 (2014) Nr. 7, S. 1775-1785.
- [18] *Sokolovic, D. S.; Hoflinger, W.; Sokolovic, R. M. S.; Sokolovic, S. M.; Sakulski, D.*: Experimental study of mist generated from metalworking fluids emulsions. *J. Aerosol Sci.* 61 (2013), S. 70-80.
- [19] *McAneny, J. J.; Leith, D.; Boundy, M. G.*: Volatilization of mineral oil mist collected on sampling filters. *Appl. Occup. Environ. Hyg.* 10 (1995) Nr. 9, S. 783-787.
- [20] *Schmid, O.; Moller, W.; Semmler-Behnke, M.; Ferron, G. A.; Karg, E.; Lipka, J.* et al.: Dosimetry and toxicology of inhaled ultrafine particles. *Biomarkers* 14 (2009), S. 67-73. doi:10.1080/13547500902965617
- [21] *Ferron, G. A.; Upadhyay, S.; Zimmermann, R.; Karg, E.*: Model of the deposition of aerosol particles in the respiratory tract of the rat. II. Hygroscopic particle deposition. *J. Aerosol Med.* 26 (2013) Nr. 2, S. 101-119. doi:10.1089/jamp.2011.0965
- [22] Particulate Matter (PM). Hrsg.: United States Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, North Carolina, USA 2015. www.epa.gov/airquality/particlepollution/
- [23] Human respiratory tract model for radiological protection. A report of a Task Group of the International Commission on Radiological Protection. In: *Smith, H.* (Hrsg.): *Annals of the ICRP*, S. 1-482. Oxford: Elsevier Science 1994.
- [24] *Harvey, R. P.; Hamby, D. M.; Palmer, T. S.*: International Commission on Radiological Protection. A modified ICRP 66 iodine gas uptake model and its parametric uncertainty. *Health Phys.* 87 (2004) Nr. 5, S. 490-506.
- [25] *Ferron, G. A.; Haider, B.; Kreyling, W. G.*: Conditions for measuring supersaturation in the human lung using aerosols. *J. Aerosol Sci.* 15 (1984) Nr. 3 (A), S. 211-215.
- [26] *Ferron, G. A.; Karg, E.; Peter, J. E.*: Estimation of deposition of polydisperse hygroscopic aerosols in the human respiratory tract. *J. Aerosol Sci.* 24 (1993) Nr. 5, S. 655-670.
- [27] DIN EN 13936: Exposition am Arbeitsplatz – Messung eines als Mischung aus luftgetragenen Partikeln und Dampf vorliegenden chemischen Arbeitsstoffes – Anforderungen und Prüfverfahren. Berlin: Beuth 2014.
- [28] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Arbeitsplatzgrenzwerte (TRGS 900). B ArbBl. (2006) Nr. 1, S. 41-55; zul. geändert GMBL. (2015) Nr. 7, S. 139-140.
- [29] *Roedel, W.; Wagner, T.*: Physik unserer Umwelt – Die Atmosphäre. Berlin: Springer 2011.
- [30] *Sutter, B.; Bermer, D.; Appert-Collin, J.-C.; Thomas, D.; Midoux, N.*: Evaporation of liquid semi-volatile aerosols collected on fibrous filters. *Aerosol Sci. Technol.* 44 (2010) Nr. 5, S. 395-404. doi:10.1080/02786821003674244
- [31] *Dragan, G. C.; Breuer, D.; Blaskowitz, M.; Karg, E.; Schnelle-Kreis, J.; Arteaga-Salas, J. M.* et al.: An evaluation of the „GGP“ personal samplers under semi-volatile aerosols: sampling losses and their implication on occupational risk assessment. *Environ. Sci. Process. Impact* 17 (2015) Nr. 2, S. 270-277. doi:10.1039/c4em00468j
- [32] *Peters, C.; Altmann, J.*: Monodisperse aerosol generation with rapid adjustable particle size for inhalation studies. *J. Aerosol Med.* 6 (1993) Nr. 4, S. 307-315.
- [33] Kühlschmierstoffe und sonstige komplexe kohlenwasserstoffhaltige Gemische, nichtwassermischbar – Aerosole und Dämpfe. In: *Hartwig, A.* (Hrsg.): *The MAK Collection for Occupational Health and Safety, Air monitoring methods* (2014). <http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/3527600418/topics>
- [34] DIN EN 1076: Exposition am Arbeitsplatz – Messung von Gasen und Dämpfen mit pumpenbetriebenen Probenahme-einrichtungen – Anforderungen und Prüfverfahren. Berlin: Beuth 2010.
- [35] *Fuchs, N. A.*: Evaporation and droplet growth in gaseous media. Oxford: Pergamon Press 1957.
- [36] *Ferron, G. A.; Soderholm, S. C.*: Estimation of the times for evaporation of pure water droplets and for stabilization of salt solution particles. *J. Aerosol Sci.* 21 (1990) Nr. 3, S. 415-429.
- [37] *Poling, B. E.; Prausnitz, J. M.; O'Connell, J. P.*: Properties of phases and liquids. 5. Aufl. Columbus, USA: McGraw-Hill 2001.
- [38] *Ambrose, D.; Walton, J.*: Vapour pressures up to their critical temperatures of normal alkanes and 1-alkanols. *Pure Appl. Chem.* 61 (1989) Nr. 8, S. 1395-1403. doi:10.1351/pac198961081395
- [39] *Viton, C.; Chavret, M.; Behar, E.; Jose, J.*: Vapor pressure of normal alkanes from decane to eicosane at temperatures from 244 K to 469 K and pressures from 0.4 Pa to 164 kPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 2 (1996) Nr. 1-4, S. 215-224.
- [40] *Parks, G. S.; Moore, G. E.*: Vapor pressure and other thermodynamic data for n-hexadecane and n-dodecylcyclohexane near room temperature. *J. Chem. Phys.* 17 (1949) Nr. 11, S. 1151-1153.
- [41] *Eggertsen, F. T.; Seibert, E. E.; Stross, F. H.*: Volatility of high-boiling organic materials by a flame ionization detection method. *Anal. Chem.* 41 (1969) Nr. 10, S. 1175-1179. doi:10.1021/ac60279a005
- [42] *Marrero, T. R.; Luecke, R. H.*: Molecular gaseous diffusion coefficients of long chain alkanes, alcohols, esters and acids. *AIChE J.* 42 (1996) Nr. 8, S. 2365-2368. doi:10.1002/aic.690420825
- [43] *Xydis, G.*: The wind chill temperature effect on a large-scale PV plant – an exergy approach. *Prog. Photovolt.* 21 (2013) Nr. 8, S. 1611-1624.
- [44] *Raynor, P.; Leith, D.*: Evaporation of accumulated multicomponent liquids from fibrous filters. *Ann. Occup. Hyg.* 43 (1999) Nr. 3, S. 181-192.
- [45] *Greim, H.; Snyder, R.*: Toxicology and risk assessment: A comprehensive introduction. New York: John Wiley & Sons 2008.
- [46] MAK- und BAK-Werte-Liste 2013. Hrsg.: Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Weinheim: Wiley-VCH, 2013.
- [47] *Dragan, G.; Ferron, G.; Karg, E.; Nordsieck, H.; Schnelle-Kreis, J.; Zimmermann, R.*: Untersuchung der Messfehler bei der Probenahme von Gefahrstoff-Aerosolen in Arbeitsbereichen. Hrsg.: Helmholtz Zentrum München 2014. www.dguv.de/Projektdatenbank/0299/3092937v1.pdf